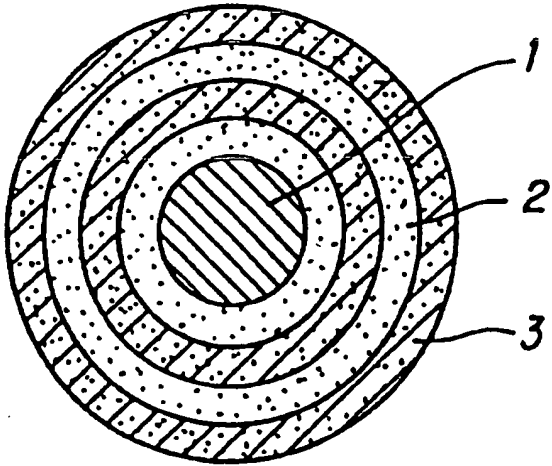


<p>(51) 国際特許分類6</p> <p>B22F 1/02, C03C 17/34, C09D 11/00, C23C 18/00, 18/52, G03G 9/083, 9/187</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/28269</p> <p>(43) 国際公開日 1996年9月19日(19.09.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00628</p> <p>(22) 国際出願日 1996年3月13日(13.03.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平7/80832 1995年3月14日(14.03.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</p> <p>日鉄鉱業株式会社 (NITTETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP)</p>		<p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国</p> <p>AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KG, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO特許(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POWDER HAVING MULTILAYER FILM ON ITS SURFACE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 表面に多層膜を有する粉体及びその製法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The refractive index of a metal oxide film on the surface of a powder is enhanced to give a high-reflectance, vividly colored powder, and the number of the layers constituting the metal oxide film is reduced to give a powder having a small particle diameter. The powder comprises a base powder and a multilayer film that has at least a metal oxide film formed by the hydrolysis of a metal alkoxide and that has been heat-treated. The process for preparing the above powder comprises the steps of: dispersing a base powder in a metal alkoxide solution; hydrolyzing the metal alkoxide to prepare a metal oxide, thereby forming a metal oxide film on the surface of the base powder; repeating the above steps a plurality of times to form a multilayer film; conducting heat treatment at least in the final step; and regulating a combination of the substances constituting the multilayer film and the film thickness to change the interference color of the multilayer film, thereby imparting a vivid color to the powder.</p> 		

(57) 要約

表面に金属酸化物膜を有する粉体における前記膜の屈折率を高めて、反射率が
高く、鮮やかに着色された粉体を得、またその金属酸化物膜の層数を少なくして、
粒径の小さな粉体を得る。基体粉体の表面の上に、金属アルコキシドの加水分解
により形成された金属酸化物の被膜を少なくとも有する多層膜を有し、かつこの
多層膜は熱処理された粉体。金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金
属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体
の表面に金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数行うことにより多層の膜を
形成し、少なくとも最終の工程において熱処理し、かつ多層膜の物質の組み合わ
せおよび膜厚を制御する事により多層膜の干渉色を変化させ粉体に鮮明な着色を
する前記粉体の製法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SK	スロヴァキア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	モザンビーク	TD	チャド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中東アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド		

明 細 書

表面に多層膜を有する粉体及びその製法

技 術 分 野

- 本発明は、表面に少なくとも金属酸化物膜を多層に有する粉体及びその製法に関するものであり、特にカラー磁性トナー、カラー磁性インキなどのカラー磁性色材として使用するのに適する表面に少なくとも金属酸化物多層膜を有する粉体、及びその製法に関する。

背 景 技 術

- 10 粉体を種々の用途に使用するために、その粉体を別の物質で被覆する技術が知られている。種々の技術分野における進歩に伴い、特異な性質を備えた粉体、特に金属粉体或いは金属化合物粉体を求める要望が増しており、粉体、特に金属粉体又は金属化合物粉体だけが備える性質の外に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体、が求められている。
- 15 例えば、カラー磁性トナーの原料磁性粉体では、従来の黒い磁性トナーでは問題とならなかった磁性金属粉体の色がそのままでは使用できないことになる。従来知られている粉体の保護のためとか、粉体が合成樹脂などとの混合を容易にするためなどで表面を改質するために、粉体の表面に薄い金属酸化物の膜を形成する手段によったものでは、このような分野の新しい要求に耐えられるものではない。
- 20 この点から、従来の粉体にはない新しい構成の粉体を提供することが必要である。

- そのような新しい要求に答えられる複合した性質を有し、複合した機能を果たし得る粉体、特に金属又は金属化合物粉体を提供するために、本発明者らは、先に粉体の表面に、均一な $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みの、前記粉体を構成する金属
- 25 とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。

この粉体において、前記の金属酸化物膜を複数層設ける場合には、前記膜の各

層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができるものであって、例えば粉体粒子の表面に、屈折率の異なる被覆膜を、光の4分の1波長に相当する厚さずつ設けるようにすると、光は全て反射される。この手段を鉄、コバルト、ニッケルなどの金属粉末或いは金属の合金粉末、或いは窒化鉄の粉末などの磁性体

5 体を芯の粒子とするものに適用すると、光を全反射して白色に輝く磁性トナー用磁性粉体を製造することができる。

さらに、その粉体の上に着色層を設け、その上に樹脂層を設ければ、カラー磁性トナーを製造することができる。

また、本発明者らは、前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、

10 金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明しており（特開平7-90310号公報）、これはカラー磁性トナー等として優れた性質を有するものである。

これらの粉体を製造するには、粉体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又は

15 その前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金属アルコキシド溶液中に前記の粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

この方法は、具体的には、金属アルコキシド溶液中に粉体、特に金属又は金属化合物粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより該粉体の表面において金属酸化物を生成させて、その表面の上に該金属酸化物膜を形成させ、それを乾燥することにより該金属酸化物膜を形成させ、その工程を繰り返すことで多層の金属酸化物膜を得ている。そして、その多層の金属酸化物膜について、

20 金属酸化物膜の金属酸化物の種類を変えることにより、その粉体の反射率を変更することができる。その上下の金属酸化物膜の組合せをその反射率が最大になるように選択すると、白色度の高い粉体を得ることができることがわかっている。

本発明者らは、前記の方法により白色度の高い粉体を得ることができるようになったが、電子写真法などにおいてはより解像度が良くコントラストの高い画像

を得る事が必要となってきた。そこで電子写真複写機などに使用されるカラー磁性トナーには、きれいな画像を形成するためにはトナーの粒径を小さくして解像度を上げることおよびトナー自身の色をより鮮明な色に着色することが要求されている。

- 5 したがって、トナーの原料となる粉体にはより粒度が小さくより白色度の高い物を供給する事が求められるようになった。

より白色度の高い粉体とすることは、その粉体自身の反射率を上げることが必要であり、またより粒径を小さくする事により粉体全体の散乱反射を高めると共に、粒子径が小さくなることでトナー粒径が小さくでき、さらに形成される画像
10 の解像度を上げることができ、鮮明な画像を得る事ができるなど大きな利点がある。

前記のように粉体の粒子の上に金属酸化物膜を多層に形成させることは、その粒子の径を大きくする方向に作用して、白色度の高い粉体を得るには不利である。また、多層の金属酸化物膜の各膜の厚さが薄い方が有利であるが、金属アルコキ
15 シドを用いる方法を採用しても、密度が高く薄い金属酸化物膜を得難いという問題がある。さらに、従来では様々な色に着色されたカラートナーを得るためには、白色トナー粉体に染料や顔料を主体とする被膜を形成していたが、この被膜によりトナー粒径が大きく、また色の鮮明度も劣ったものとなるという問題もある。

本発明の目的は、表面に多層の金属酸化物膜を有する粉体、特に金属又は金属
20 化合物粉体において、白色をはじめとする鮮明に着色された粉体を得ようとするものである。

本発明の他の目的は、表面に多層の金属酸化物膜を有する粉体、特に金属又は金属化合物粉体において、粒径が小さい、白色をはじめとする鮮明に着色された粉体を得ようとするものである。

25 本発明の他の目的は、特に電子写真法複写機などに使用されるカラー磁性トナー用の原料磁性粉体、或いは電気絶縁性を有する熱伝導性粉体を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、このような白色をはじめとする鮮明な色を有し、多層の金属酸化物膜を有することにより、複合した性質を有し、複合した機能を果

たし得る粉体、特に金属又は金属化合物粉体を製造することができる新しい製造方法を提供しようとするにある。

発明の開示

- 5 本発明者は、上記の目的を達成するため、金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、その粉体表面上に金属酸化物膜を少なくとも有する多層膜を形成する際に、その多層膜を加熱処理すると、その多層膜における反射率を高めることができること、及びその多層膜の厚さを薄くすることができて径の小さい粉体を得ることができること、並びに、
- 10 多層膜の物質の組み合わせおよび膜厚を制御する事により、多層膜の反射光干渉波形を調整できることを見出し、本願発明に到達した。

すなわち、本願発明は、下記的手段により前記の目的を達成することができる。

- (1) 基体粉体の表面の上に、金属アルコキシドの加水分解により形成された金属酸化物の被膜を少なくとも有する多層膜を有し、かつこの多層膜は熱処理されたものであることを特徴とする表面に多層膜を有する粉体。
- 15 (2) 前記基体粉体が金属又は金属化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の表面に多層膜を有する粉体。
- (3) 前記基体粉体が磁性を有するものであることを特徴とする前記(1)に記載の表面に多層膜を有する粉体。
- 20 (4) 前記多層膜が少なくとも1層の金属膜を有するものであることを特徴とする前記(1)に記載の表面に多層膜を有する粉体。
- (5) 前記多層膜を構成する各単位被膜層が特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の膜厚を設定したものであることを特徴とする前記(1)に記載の表面に多層膜を有する粉体。
- 25 (6) 前記各単位被膜層の膜厚の設定が、下記式(1)：

$$\tilde{n} \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

(但し、 \tilde{n} は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 \tilde{n} は下記式(2)：

$$\tilde{n} = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す) :

- を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする前記 (5) に記載の表面に多層膜を有する粉体。

- (7) 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、それを乾燥し、次いで熱処理することにより、熱処理された金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数回繰り返すことにより多層の膜を形成することを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

- (8) 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、それを乾燥して乾燥された金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数回繰り返すことにより多層の膜を形成し、次いで最終の工程において熱処理することを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

- (9) 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数回繰り返すことにより多層の膜を形成し、それを乾燥し、熱処理することを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

- (10) 前記基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させる工程前、金属酸化物の膜を形成させる複数の工程の間または後に、少なくとも 1 層の金属膜を形成することを特徴とする前記 (7) ~ (9) のいずれかに記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

- (11) 前記多層膜を構成する各単位被膜層が特定の同一波長の干渉反射ピークを有するように、該各単位被膜層の膜厚を設定することを特徴とする前記 (7) ~ (10) のいずれかに記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

- (12) 前記各単位被膜層の膜厚の設定が、下記式 (1) :

$$n \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

(但し、 \tilde{n} は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数 (自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 \tilde{n} は下記式 (2) :

$$\tilde{n} = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)

5 を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正することを特徴とする前記 (11) に記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

10 本発明においては、基体粉体の粒子の上に金属酸化物の膜を被覆した後、その形成された金属酸化物膜を熱処理して、膜を構成する金属酸化物の密度を高めることにより、膜の屈折率を上げ、高い屈折率の金属酸化物膜と低い屈折率の金属酸化物膜との差を大きくしさらに粒径を小さくするものである。その熱処理における温度は、乾燥に通常使用される加熱温度以上をいうものであって、有機物が
15 除かれればよいから、100℃以上であればよいが、通常120℃以上で、上は1000℃以下であり、好ましくは300～600℃であり、さらに好ましくは400～550℃である。下の方は200℃あるいは250℃とするとよい。

熱処理における雰囲気は、その金属酸化物膜が酸化雰囲気でその酸化状態が進んでもその方が望ましい場合、又はその酸化状態が変化しない場合には、空気中
20 でもよいが、窒素雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気中の方がその酸化状態が変化せず、その方が望ましい場合には、窒素雰囲気等とすることができる。

また、その熱処理は、金属酸化物膜を被覆した毎に行ってもよいし、また金属酸化物膜を被覆し、その上に金属酸化物膜を順次被覆した後に行ってもよい。

さらに、加水分解後に、乾燥することなく、次の被覆処理を行ってもよいし、
25 乾燥した後、次の被覆処理を行ってもよい。

本発明において、高い屈折率の物質と低屈折率の物質の交互多層膜を形成する具体的方法を以下に説明する。

屈折率の高い金属酸化物膜を形成するのに、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の粉体を分散し、攪拌させな

から水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜を形成する。その後、粉体を固液分離し真空乾燥後、熱処理を施す。

熱処理は酸化しない粉体は空气中で、酸化し易い粉体については不活性雰囲気中で 300～600℃で1分～3時間熱処理する。

続いてケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムの膜を形成する。その後、粉体を固液分離し真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。

この操作により、粒子の表面に高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が2層に有する粉体を得られる。

さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。その際、前記したように、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する粉体を得られ、白色度の高い粉体となる。

前記の操作における乾燥においては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。

熱処理条件は、酸化しない粉体は空気雰囲気中で、また酸化し易い粉体については不活性雰囲気中で300～600℃で1分ないし3時間熱処理する。その熱処理時間等は、その酸化物の密度を高め、屈折率を高めることができる範囲で設定される。

前記の金属酸化物膜の形成の操作においては、各金属酸化物膜が形成される毎に固液分離、乾燥、熱処理を行うと、各金属酸化物膜が密度の高いものとなり、下の粉体や金属酸化物膜への密着性がよくなり、質の高い粉体を得られるので、この方法を採用することが好ましい。

また、前記の操作における固液分離の乾燥はその度毎に行わず、加水分解によ

り金属酸化物膜を被覆した粉体を固液分離した後、乾燥せずにそれを次の被覆操作の工程における金属アルコキシドのアルコール溶液中に入れてもよい。その場合には、最終段階において乾燥と熱処理を行えばよい。

あるいは、各操作工程においては、乾燥までに止め、最終的に熱処理をするようにしてもよい。このようにすると、操作が簡単になり、コストを低減することができる。

本発明において、その金属酸化物膜を形成させる対象となる基体粉体については、特に限定されず、その基体が金属の場合、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。

また、その粉体の基体が金属化合物の場合には、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物等を挙げることができ、具体的には鉄窒化物等が好ましい。

さらに、基体粉体として、金属以外では、半金属、非金属の化合物、特に酸化物、炭化物、窒化物であり、シリカ、ガラスビーズ等を使用することができる。

粉体の形状としては、球体、垂球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉碎物のような全く不定形な粉体も使用可能である。

これらの粉体の表面に形成させる金属酸化物膜は、その金属酸化物を構成する金属が粉体の金属又は金属化合物の成分である金属と異なるものを用いる。これは、例えば粉体が金属酸化物の場合、同一の金属酸化物膜を形成しても性質の異なった膜を形成することにならないので、あまり技術的な利益がない。

これらの粉体は、粒径については特に限定するものでないが、 $0.01\mu\text{m}$ ～数mmの範囲のものが好ましい。

この金属酸化物膜を構成する金属酸化物としては、例えば、鉄、ニッケル、ク

ロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物を用いることができる。この金属酸化物の種類は、その粉体の表面に付与しようとする性質に応じてそれに適するものが選択される。

- 5 金属酸化物膜は、複数層設ける。金属酸化物膜は、各層とも0.03~20 μ mの厚みとする。2層以上設けるためには、芯体となる粉体の表面に異種の金属酸化物の膜を形成した後、その上に前記膜の金属酸化物と同じ、又は異なる金属酸化物の膜を順次形成するようにして作ることができる。前記粉体は、必要により、前記金属酸化物膜の層の上に樹脂層などを設けてもよい。
- 10 金属酸化物膜を生成するに際しては、その金属酸化物の成分である金属のアルコキシドの溶液中に基体粉体を分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体の表面上にその金属の酸化物を生成させる。この加水分解による金属酸化物の生成方法は、いわゆるゾルーゲル法と呼ばれ、微細で均一な組成の酸化物が形成されるが、この方法を粉体に適用することにより、均一な厚さでしかも厚い膜が得られる。
- 15

金属アルコキシドは、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素等、必要とする金属酸化物に対応する金属のアルコキシドが選択される。磁性トナー用の磁性粉体を作成するには、表面の金属酸化物としてチタン、ケイ素の酸化物を形成させる例が多く、この場合はケイ素又はチタンのアルコキシドが使用される。

20

金属アルコキシドは、水により分解するため、有機溶媒の溶液として使用される。有機溶媒は、アルコール、例えばエタノール、メタノール、イソプロパノール等、ケトン類等が使用される。有機溶媒は、脱水したものを使用することが好ましい。金属アルコキシド溶液の濃度は、溶解する金属アルコキシドの種類や有機溶媒の種類によって変わるが、最適な条件を設定する。金属アルコキシド溶液の濃度と金属アルコキシド溶液の粉体に対する使用量により、粉体上の金属酸化物膜の厚さが決まる。

25

この金属アルコキシド溶液に金属又は金属化合物粉体を分散し、それに水を加えて金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物を生成させると共に、それを前

記粉体上に析出させて、金属酸化物膜を生成させる。この金属酸化物膜が生成した粉体は、溶液から取り出し、乾燥すると、強固な金属酸化物膜が得られる。

- この金属酸化物膜の生成を具体的に行うに当たっては、前記粉体を脱水したアルコール中に分散させ、充分攪拌しながら金属アルコキシド溶液を加えて混合し、
- 5 この均一混合物に徐々にアルコールと水の混合液あるいはアルコールと水と触媒の混合物を添加して、金属アルコキシドを加水分解し、粉体表面上に金属酸化物を析出させる。また金属アルコキシドのうち加水分解速度が比較的遅いケイ素アルコキシドやジルコニウムアルコキシドの場合は、上記の方法ではなく原料アルコキシドと触媒および水を同時にあるいは水と触媒の混合物を先に加えた後金属
- 10 アルコキシドを加えることもできる。

- 金属アルコキシドの加水分解においては、まず金属酸化物のゾルが生成し、その後ゲル化するが、加水分解反応後、暫くおくとゲル化が進行し、場合によっては乾燥によりゲル化が完了する。その反応において、粉体の表面に前記のゾルが生成するため、連続した膜が形成され、それにより容易に厚さが均一で、組成も
- 15 均一であり、強固な金属酸化物膜が形成されるものと考えられる。このような性質を有する金属酸化物膜は従来の沈着法等によっては得られないものである。

- 前記加水分解反応においては、加水分解反応速度の早いチタンやアルミニウムのアルコキシドではアルコキシドから生じた金属酸化物粒子が膜中に混入して製膜を阻害することがある。このような場合にはアルカノールアミン類を添加して
- 20 反応を抑制することにより形成される膜の均一性を高めることができる。また加水分解反応速度の非常に遅いジルコニウムやケイ素のアルコキシドには逆に反応促進のために塩酸や酢酸などの酸類やアンモニア、尿素、水酸化ナトリウムなどのアルカリ類やアミン類などを触媒として添加することもできる。このように反応速度に応じて触媒を使い分けるのが望ましい。

- 25 さらに加水分解の途中で凝集が起こるような場合には界面活性剤を添加して、粒子の分散を良くすることもできる。

この粉体の製造方法においては、単に金属の基体粉体の表面を酸化して得る金属酸化物膜とは違った優れた性質の金属酸化物膜が得られるので、金属又は金属化合物粉体の表面に、前記金属又は金属化合物を構成する金属と同一の金属を成

分とする金属酸化物の膜を形成する場合にも有用であるので、このような金属酸化物膜を有する金属又は金属化合物粉体の製造する場合にも適用されるものであって、本発明に包含されるものである。

このようにして製造した、表面に多層の金属酸化物膜を有する粉体は、それを
5 構成すべく選択した粉体の材質、及び表面の膜の金属酸化物の材質により、種々の性質を合わせ持つので、それぞれの用途に用いることができる。例えば、粉体として磁性体の金属鉄、四三酸化鉄などを用い、その上の膜の金属酸化物として屈折率のより低い酸化ケイ素を用い、その外膜としてより屈折率の高い酸化チタンを用いれば、白色度の高い磁性粉が得られる。

10 図 1 は、本発明の粉体の概念的構造を断面図により説明するものであって、基体粉体 1 を芯とし、その表面上に 2 の金属酸化物膜 A と 3 の金属酸化物膜 B がそれぞれ複数設けられている。

本発明は、その基体粉体の表面に多層の金属酸化物膜を有するようにするだけでなく、それらの金属酸化物膜の間又はその上あるいは下に金属膜を設けるよ
15 うにしてもよい。金属膜が存在することにより反射率を上げ、鮮やかな色に着色する事ができる。

この金属膜を構成する金属とは、金属単体に限らず金属合金を含むことを意味する。金属単体としては、金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などが挙げられる。金属合金としてはすなわち、鉄と記載した場合、鉄・ニッケルや鉄
20 ・コバルト合金が挙げられ、また鉄窒化物と記載した場合、鉄・ニッケル合金窒化物や鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物が挙げられる。

本発明において、基体粉体の表面および金属酸化物膜表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッタリング法によって設けることもできる。しかしながら、
25 接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、いずれの方法も各粉体にごとに被覆される膜厚が異なる。これに対し無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚の調節がし易いので好ましい。以下には主として無電解メッキによる皮膜形成法により説明するが、他の皮膜形成法を制

限するものではない。またこの金属膜は、金属酸化物膜と同様に皮膜形成後に加熱処理することが好ましい。

前記粉体の表面上に形成する金属酸化物膜および金属膜を複数層とする場合において、前記膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、物体の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の(1)を満たすように、覆膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の $1/4$ の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの金属粉末あるいは金属合金粉末、あるいは窒化鉄などの磁性体を母粒子とし、この表面に目標とする可視光の波長に対し式(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆する事を1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。

このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず核となる物質の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定し制御する。

反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。

図2に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、図3に示すよう各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および核粒子物質の相互の界面での位相ずれおよび屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。

例えば、基体粉体がマイカや鱗片状の酸化第二鉄等の平行平板状である場合に

は、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式 1 の n を次の式 2 の \tilde{n} におきかえた条件で設計する。

- とくに、平行平板の場合でも、金属薄い片や、上記板状酸化第二鉄を還元した金属鉄粉あるいは半導体粒子の場合には、式 2 の金属の屈折率 \tilde{n} に減衰係数 κ が含まれる。（透明酸化物（誘電体）の場合には κ は非常に小さく無視できた）。また金属膜が含まれる場合も同じである。

$$\tilde{n} = n + i \kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

- この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および核粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜の全ての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、とくに単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、全ての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組み合わせが最適になるよう設計する。

- さらに金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。

これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出だす。

- 球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は、平板同様起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。従って着色方法も図 2 および図 3 のように白色および単色に設計する事ができる。

- ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組み合わせが最適になるよう設計することができる。

とくに基体粉体粒子表面への被膜形成の場合、粉体粒子表面と全ての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組み合わせが最適になるよう設計する。

さらに基体表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。

実際のサンプル製造では、設計した分光曲線を参考にし、実際の膜において、これらを補正するために、分光光度計などで反射ピークや吸収ボトムが最終目的

5 膜数で目標波長になるよう、膜厚を変えながら最適の条件を見出す。

不定形状の粉末に着色制御する場合も、多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。

分光光度計などで反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう、製膜条件を変えながら最適の条件を見出さねばならない。

10 上記の多層膜を構成する各単位被膜ののピーク位置の調整は、各層の膜厚により調整する事ができ、膜厚の調整は、溶液組成および反応時間および原料の添加回数による調整することができ、所望の色に着色する事ができる。

以上のようにコンピュータシミュレーションと、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう、膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適
15 の条件を見出すことにより、白色および単色の粉体を得る事ができる。

上記のようにして磁性トナー得た場合、この磁性トナーの利用方法について概略説明する。

例えば、ポリエステルフィルムの上に金属蒸着層を設けて導電層とし、その上にアクリル樹脂などのバインダー中に例えば酸化亜鉛のような光導電性半導体の
20 微粒子、光増感色素、色増感剤や分散助剤などを分散し、塗布して形成した光導電層を設けた感光体を用意する。

上記感光体上に均一にコロナ帯電を与え、複写すべき画像からの反射光を上記帯電感光体に照射すると感光体上に原画像のポジ荷電像が形成される。このポジ荷電像を紙のような支持体に転写し、この支持体に磁気トナー等で形成された磁
25 気ブラシから本発明の上記ポジ荷電像と反対に荷電した磁性トナーを付着させ、付着しない部分の磁性トナーを除くと、感光体上に原画像に対応する磁性トナー像が得られる。この磁性トナー像を焼き付けると、紙上に複写画像が得られる。紙が白色であって、本発明の粉体を原料として着色された磁性トナーがカラーであった場合には従来にない新規な複写画像となる。

本発明では、粉体の表面上に形成させた多層の金属酸化物膜を熱処理することにより、該膜の屈折率を高くすることができ、そのため同じ反射率を持つ粉体を得る場合において、その粉体の表面上に形成する金属酸化物膜の層数を減らすことができる。そうすると、その粉体はその減少させた膜の層数の分だけ粒子の径を小さくすることができ、それにより粉体全体の白色度を高めることができる。

例えば、直径が $1\mu\text{m}$ の粒子に5層の金属酸化物膜を形成すると、その粒子の直径が約 $2\mu\text{m}$ となるが、金属酸化物膜が3層で同じ反射率が得られれば、そのその粒子の直径は約 $1.6\mu\text{m}$ でかなり小さくなる。

また、多層膜を構成する物質の組み合わせおよび各単位被膜の膜厚を制御する事により、多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより染料や顔料を用いなくても、粉体を所望の色に鮮やかに着色する事ができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の粉体の概略を示す断面図であり、符号1は基体粉体、2は金属酸化物膜A、3は金属酸化物膜Bを表す。図2は、白色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。図3は単色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の反射強度の分光波形を示すグラフである。

20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

(二酸化チタン膜被覆)

25 容器にチタンエトキシド3.5gを脱水エタノール200mlと混合し、溶液とする。この溶液に東芝パロティーニ株式会社製ガラスビーズ（平均粒子径 $3.5\mu\text{m}$ ）5gを加え、超音波槽で分散させる。

ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた水2.0gをエタノール60mlの混合溶液をビュレットを用いて15分かけて

滴下する。滴下後攪拌を3時間続け、濾過し、固液分離する。

濾過後固形分を真空乾燥機で100℃で5時間乾燥する。乾燥後焼成ボートに乾燥物を入れ、500℃に保持した電気炉中に投入し30分間保持した後、炉の外に出して放冷する。

- 5 このようにして二酸化チタン膜（第1層）被覆ガラスビーズを得た。

（二酸化ケイ素膜被覆）

容器にケイ素エトキシド5.5gを脱水エタノール200mlと混合し、溶液とする。この溶液に前記の二酸化チタン膜被覆ガラスビーズ（平均粒子径35μm）5gを加え、超音波槽で分散させる。

- 10 ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水6.0gと水11.5mlの混合溶液を投入する。投入後攪拌を3時間続け、濾過し、固液分離する。

濾過後固形分を真空乾燥機で100℃で5時間乾燥する。乾燥後焼成ボートに乾燥物を入れ、500℃に保持した電気炉中に投入し30分間保持した後、炉の外に出して放冷する。

- 15 このようにして二酸化チタン膜（第1層）及び二酸化ケイ素膜（第2層）被覆ガラスビーズを得た。（多層膜被覆）

同様に二酸化チタン膜（第3.5層）被覆を2回、二酸化ケイ素膜（第4層）被覆を1回、交互に行い、5層被覆のガラスビーズを得た。この5層被覆のガラスビーズは、帯黄白色になりそのピークでの反射率は88%であった。また、300nm以下の紫外線を殆ど吸収する紫外線吸収ビーズとなった。なお二酸化チタン膜（第1.3.5層）は屈折率2.2、膜厚76nmであり、二酸化ケイ素膜（第2.4層）は屈折率1.4、膜厚100nmであった。

実施例2

- 25 容器にチタンイソプロポキシド3.5gを脱水エタノール200mlと混合し、溶液とする。この溶液に東芝バロティーニ株式会社製ガラスビーズ（平均粒子径50μm）5gを加え、超音波槽で分散させる。

ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた水2.4gをエタノール60mlの混合溶液をビュレットを用いて15分かけて

滴下する。滴下後攪拌を3時間続け、濾過し、固液分離する。

濾過後固形分を真空乾燥機で100℃で5時間乾燥する。乾燥後焼成ボートに乾燥物を入れ、500℃に保持した電気炉中に投入し30分間保持した後、炉の外に出して放冷する。

5 このようにして二酸化チタン膜（第1層）被覆ガラスビーズを得た。

実施例1と同じ方法でケイ素エトキシド濃度を4.3gに変えて、交互3層膜を形成した。3層被覆ガラスビーズでは淡い青色の干渉色が現れた。また、元のガラスビーズに比べ反射率は455nmで15%上昇した。なお、二酸化チタン膜（第1. 3. 5層）は屈折率2.2、膜厚50nmであり、二酸化ケイ素膜
10 （第2. 4層）は屈折率1.4、膜厚81nmであった。

実施例3

ビーカーにBASF製カーボニル鉄粉（平均粒径1.8μm）10gを脱水エタノール液量200mlに調整した。この液に攪拌しながら、アンモニア水（29%）10.0gと脱イオン水11gを加え、さらにケイ素エトキシド10.4
15 gを投入し、攪拌を3時間続けた。3時間攪拌後、デカンテーションを行い、溶液を32倍に希釈した。希釈後、液量を200mlに調整した。

さらに攪拌しながら、チタンエトキシド4.0gを投入し、攪拌しながらあらかじめ用意しておいた脱イオン水2.0gとエタノール23.4gの混合溶液を徐々に滴下した。滴下後攪拌を3時間続けた。3時間攪拌後、デカンテーション
20 を行い溶液を32倍に希釈した。

希釈後、液量を200mlに調整した。この液を攪拌しながら、これにアンモニア水（29%）16.0gと脱イオン水11gを加え、さらにケイ素エトキシド10.4gを投入し、攪拌を3時間続けた。3時間攪拌後、デカンテーションを行い溶液を32倍に希釈した。希釈後、液量を200mlに調整した。

25 さらに攪拌しながら、チタンエトキシド6.0gを投入し、攪拌しながらあらかじめ用意しておいた脱イオン水4.0gとエタノール23.4gの混合溶液を徐々に滴下した。滴下後攪拌を3時間続けた。3時間後攪拌を終了したあと、濾過により固液分離し、固形分を80℃で5時間乾燥した。乾燥後、乾燥粉体を分光光度計で測定したときの白度は47であった。

次に上記乾燥粉体に熱処理を施した。上記乾燥粉体を雰囲気調整炉を用い窒素雰囲気で450℃まで昇温し、さらに450℃で30分保持した後、冷却し、炉から取り出し酸化チタン（第2、4層）と酸化ケイ素（第1、3層）交互膜4層被覆熱処理粉体を得た。

- 5 得られた酸化チタンと酸化ケイ素交互膜4層被覆熱処理粉体の白色度は61であり、反射率が熱処理前に比べ30%上昇した。

なお、酸化ケイ素膜の屈折率は1.4で膜厚は第1層89nm、第3層125nmであり、酸化チタン膜の屈折率は2.1で膜厚は第2層52nm、第4層85nmであった。

10 実施例4

（1層目チタニアコーティング）

- 容器にチタンエトキシドの3.5gをエタノール200ml中と混合し、溶液とする。この溶液中に東芝バロティニー（株）製ガラスビーズ（平均粒径35μm）を5gを加え、超音波槽で分散させる。ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で
15 攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた水2.0gエタノール60mlの混合溶液をビュレット30分かけて滴下する。滴下後、攪拌を3時間続け、濾過し固液分離した。

濾過後固形分を真空乾燥機100℃で5時間乾燥し、乾燥後550℃に保持した電気炉で熱処理を30分を行いチタニア被覆ガラスビーズを得た。

20 （2層目シリカコーティング）

このチタニア被覆ガラスビーズ5gに対し、エタノール200mlとケイ素エトキシド3.0gとを混合し、超音波槽で分散させる。ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水5.0gと水5.0gの混合溶液を投入する。

- 25 投入後攪拌を5時間続け、濾過し固液分離した。

濾過後固形分を真空乾燥機100℃で5時間乾燥し、乾燥後550℃に保持した電気炉で熱処理を30分を行いチタニアおよびシリカ被覆ガラスビーズを得た。

（3層目チタニアコーティング）

このチタニアおよびシリカ被覆ガラスビーズ5gをエタノール200mlとチタ

シエトキシドの 3.2 g をエタノール 200 ml 中と混合し、超音波槽で分散させる。ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた水 1.8 g エタノール 60 ml の混合溶液をビュレット 30 分かけて滴下する。滴下後、攪拌を 3 時間続け、濾過し固液分離した。3 層目の粉体の色は淡い青緑を帯びた白色となった。反射の最大ピークは 500 nm で、反射率は基のガラスビーズの 70 に比べ 15 % 上昇し 85 % になった。

(4 層目シリカコーティング)

このチタニア被覆ガラスビーズ 5 g に対し、エタノール 200 ml とケイ素エトキシド 3.3 g とを混合し、超音波槽で分散させる。ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水 5.5 g と水 5.0 g の混合溶液を投入する。

投入後攪拌を 5 時間続け、濾過し固液分離した。

濾過後固形分を真空乾燥機 100 °C で 5 時間乾燥し、乾燥後 550 °C に保持した電気炉で熱処理を 30 分行いチタニアおよびシリカ被覆ガラスビーズを得た。

15 (5 層目チタニアコーティング)

このチタニアおよびシリカ被覆ガラスビーズ 5 g をエタノール 200 ml とチタニエトキシドの 3.85 g をエタノール 200 ml 中と混合し、超音波槽で分散させる。ガラスビーズを含む溶液を攪拌機で攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた水 2.4 g エタノール 60 ml の混合溶液をビュレット 30 分かけて滴下する。滴下後、攪拌を 3 時間続け、濾過し固液分離した。5 層目被覆粉体は明らかな反射ピークがなく、可視光域でブロードな波形の分光反射曲線となった。全体の反射率はさらに 11 % 上昇し 96 % になり白色の粉体となった。

なおこの 5 層膜は、2 層目 3 層目のピーク位置が 500 nm、4 層目 5 層目のピーク位置が 650 nm になるような組成を用いたため、分光反射曲線の波形がブロードになり白色となったと考えられる。

25 なお、チタニア膜の屈折率は 2.2 で膜厚は第 1 層 76 nm、第 3 層 56 nm、第 5 層 84 nm であり、シリカ膜の屈折率は 1.4 で膜厚は第 2 層 81 nm、第 4 層 120 nm であった。

実施例 5

(1層目シリカコーティング)

BASF製カーボニル鉄粉(平均粒径 $1.8\mu\text{m}$) 20g をエタノール 200ml 中に分散し、これにシリコンエトキシド 8g とアンモニア水(29%)を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、
5 真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施しシリカコート粉体Aを得た。

加熱処理後、再度得られたシリカコート粉体A 20g に対しエタノール 200ml 中と分散し、これにシリコンエトキシド 6g とアンモニア水(29%) 8g を添加し、5時間反応させ、1回目と同様に真空乾燥および加熱処理を施しシリカ
10 コート粉体Bを得た。得られたシリカコート粉体Bは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(2層目チタニアコーティング)

シリカコーティング粉体Bに 8g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液
15 を30分かけて滴下した後、3時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施し、シリカ・チタニア粉体Aを得た。

さらにシリカ・チタニアコート粉体Aに1回目のチタニアコーティングと同様に粉体に 8g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g
20 を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した後、3時間反応させ、真空乾燥および加熱処理を施しシリカ・チタニアコート粉体Bを得た。

得られた粉体は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

またこの粉体の分光反射曲線のピーク波長は 552nm であり、ピーク波長での
25 反射率は40%で、鮮やかな緑色であった。

なお、シリカ膜の屈折率は1.5で膜厚は第1層 95nm 、第3層 100nm であり、チタニア膜の屈折率は2.4で膜厚は第2層 79nm 、第4層 85nm であった。

実施例6

(1層目シリカコーティング)

BASF製カーボニル鉄粉(平均粒径 $1.8\mu\text{m}$) 40g をエタノール 200ml 中に分散し、これにシリコンエトキシド 6g とアンモニア水(29%) 8g を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過
5 し、真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施しシリカコート粉体Cを得た。

加熱処理後、再度得られたシリカコート粉体C 40g に対しエタノール 200ml 中と分散し、これにシリコンエトキシド 6g とアンモニア水(29%) 8g を添加し、5時間反応させ、1回目と同様に真空乾燥および加熱処理を施しシリカ
10 コート粉体Dを得た。得られたシリカコート粉体Bは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(2層目チタニアコーティング)

シリカコーティング粉体Bに 16g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶
15 液を30分かけて滴下した後、3時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施し、シリカ・チタニア粉体Cを得た。

さらにシリカ・チタニアコート粉体Cに1回目のチタニアコーティングと同様に粉体に 16g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g
20 を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した後、3時間反応させ、真空乾燥および加熱処理を施しシリカ・チタニアコート粉体Dを得た。

得られた粉体は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

またこの粉体の分光反射曲線のピーク波長は 455nm であり、ピーク波長での
25 反射率は43%で、鮮やかな青色であった。

なお、シリカ膜の屈折率は2.4で膜厚は第1層 56nm 、第3層 66nm であり、チタニア膜の屈折率は1.5で膜厚は第2層 48nm 、第4層 60nm であった。

実施例7

(1層目シリカコーティング)

- BASF製カーボニル鉄粉(平均粒径 $1.8\mu\text{m}$) 20g をエタノール 200ml 中に分散し、これにシリコンエトキシド 8g とアンモニア水(29%)を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、
- 5 真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施しシリカコート粉体Eを得た。

- 加熱処理後、再度得られたシリカコート粉体E 20g に対しエタノール 200ml 中と分散し、これにシリコンエトキシド 6g とアンモニア水(29%) 8g を添加し、5時間反応させ、1回目と同様に真空乾燥および加熱処理を施しシリカ
- 10 コート粉体Fを得た。得られたシリコート粉体Bは分散性が良く、それぞれ単粒子であった。

(2層目チタニアコーティング)

- シリカコーティング粉体Fに 16g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した後、2時間反応させた後、再度エタノール 30ml と水
- 15 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した。その後7時間反応させた後エタノールで希釈洗浄し、真空乾燥機で 110°C 3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650°C で30分施し、シリカ・チタニア粉体Eを得た。

- さらにシリカ・チタニアコート粉体Cに1回目のチタニアコーティングと同様に粉体に 16g に対しエタノール 250ml に分散し、これにチタンエトキシド 3g を加え、さらにエタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した後、3時間反応させ、2時間反応させた後再度エタノール 30ml と水 3.0g の混合溶液を30分かけて滴下した。その後7時間反応させた後エタノールで
- 25 希釈洗浄し、真空乾燥および加熱処理を施しシリカ・チタニアコート粉体Fを得た。

得られた粉体は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。またこの粉体の分光反射曲線のピーク波長は 780nm であり、波長での反射率は40%で、鮮やかな赤紫色であった。

なお、シリカ膜の屈折率は1.5で膜厚は第1層135nm、第3層160nmであり、チタニア膜の屈折率は2.4で膜厚は第2層79nm、第4層100nmであった。

実施例 8

5 (1層目シリカコーティング)

BASF製カーボニル鉄粉(平均粒径1.8 μ m)20gをエタノール200ml中に分散し、これにシリコンエトキシド8gとアンモニア水(29%)を添加し、攪拌しながら5時間反応させた。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱
10 処理を650℃で30分施しシリカコート粉末Eを得た。

加熱処理後、再度得られたシリカコート粉体E20gに対しエタノール200ml中に分散し、これにシリコンエトキシド6gとアンモニア水(29%)8gを添加し、5時間反応させ、1回目と同様に真空乾燥および加熱処理を施しシリカコート粉体Fを得た。得られたシリカコート粉体Bは分散性が良く、それぞれ単
15 粒子であった。

(2層目無電解メッキ法による銀膜形成)

硝酸銀17.5gを水600mlに溶解する。これにあらかじめ用意した蒸留水水酸化ナトリウム20gを水600mlに溶解した水溶液を加える。この際生じる酸化銀の沈殿がなくなるまでアンモニア水を加え銀液とした。

20 銀液を作成した。この銀液中にBASF製カーボニル鉄粉(平均粒径1.8 μ m)10gを分散し、攪拌しながらあらかじめ用意した還元液1200mlを加えた。

なお還元液の組成は蒸留水1000mlに対しブドウ糖45g、酒石酸4g、エタノール100mlであった。

25 20分間攪拌終了後、十分のエタノールで洗浄し、真空乾燥を室温で8時間行い、加熱処理を400℃で30分施し、銀被覆粉体Aを得た。

(3層目チタニアコーティング)

この銀被覆粉体A8gに対しエタノール250mlに分散し、これにチタンエトキシド3gを加え、さらにエタノール30mlと水3.0gの混合溶液を30

分かけて滴下した後、2時間反応させた後、再度エタノール30mlと水3.0gの混合溶液を30分かけて滴下した。

その後7時間反応させた後エタノールで希釈洗浄し、真空乾燥機で110℃3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を400℃で30分

5 施し、銀・チタニアコート粉体Aを得た。

結果、得られた銀・チタニアコート粉体Aの反射率はピーク650nmでの反射率が70%であり、鮮やかな黄色であった。

なお、シリカ膜の屈折率1.5、膜厚135nm、金属銀膜の屈折率0.1+5.3i、膜厚32nm、チタニア膜の屈折率2.4、膜厚66nmであった。

10

産業上の利用可能性

本発明によれば、母材である粉体上の金属酸化物膜の屈折率が高くなるので、粉体の反射率が高くなり、粉体の色を隠蔽し、白色あるいは着色した色材を得ることができる。

15 特に、粉体表面に高屈折率膜と低屈折率膜の交互多層膜を形成し、多層膜の干渉を利用して可視光反射率を高め、さらに紫外線吸収率を上げ、また干渉色により着色を施すことができる。

前記膜の反射率が高くなることにより、被覆膜の層数を少なくしても同じ可視光反射率をが得られるので、膜の部分の体積が小さくなり、より粒径の小さい粒子とすることができる。

20

加水分解により生成される金属酸化物膜が乾燥後、熱処理することによりその被膜が焼結し、その膜の強度が上がるので、その粒子を樹脂等に混練する際に粒子被膜の割れや剝離を防ぐことができる。

また、金属アルコキシドの加水分解の際に金属アルコキシド溶液の金属アルコキシドの濃度を変えることにより、金属酸化物膜の厚さを変化させることができ、その膜厚さにより干渉色の変化により粉体の色を変化させることができる。

25

請求の範囲

1. 基体粉体の表面の上に、金属アルコキシドの加水分解により形成された金属酸化物の被膜を少なくとも有する多層膜を有し、かつこの多層膜は熱処理されたものであることを特徴とする表面に多層膜を有する粉体。
2. 前記基体粉体が金属又は金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表面に多層膜を有する粉体。
3. 前記基体粉体が磁性を有するものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表面に多層膜を有する粉体。
4. 前記多層膜が少なくとも1層の金属膜を有するものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表面に多層膜を有する粉体。
5. 前記多層膜を構成する各単位被膜層が特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の膜厚を設定したものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表面に多層膜を有する粉体。
6. 前記各単位被膜層の膜厚の設定が、下記式(1)：
- $$\tilde{n} \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$
- [但し、 \tilde{n} は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 \tilde{n} は下記式(2)：
- $$\tilde{n} = n + i \kappa \quad (2)$$
- (n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)]
- を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ずれ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものであることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の表面に多層膜を有する粉体。
7. 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、それを乾燥し、次いで熱処理することにより、熱処理された金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数回繰り返すことにより多層の膜を形成する

ことを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

8. 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、それを乾燥して乾燥された金属酸化物の膜を形成させ、その工程を
5 複数回繰り返すことにより多層の膜を形成し、次いで最終の工程において熱処理することを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

9. 金属アルコキシド溶液中に基体粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより金属酸化物を生成させて、該基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させ、その工程を複数回繰り返すことにより多層の膜を形成し、それを乾
10 燥し、熱処理することを特徴とする表面に多層膜を有する粉体の製法。

10. 前記基体粉体の表面に金属酸化物の膜を形成させる工程前、金属酸化物の膜を形成させる複数の工程の間または後に、少なくとも1層の金属膜を形成することを特徴とする請求の範囲第7項～第9項のいずれか1項に記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

11. 前記多層膜を構成する各単位被膜層が特定の同一波長の干渉反射ピークを有するように、該各単位被膜層の膜厚を設定することを特徴とする請求の範囲第7項～第10項のいずれか1項に記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

12. 前記各単位被膜層の膜厚の設定が、下記式(1)：

$$n \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

- 〔但し、 n は複素屈折率、 d は基本膜厚、 m は整数(自然数)、 λ は前記干渉反
20 射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 n は下記式(2)：

$$\hat{n} = n + i \kappa \quad (2)$$

(n は各単位被膜層の屈折率、 i は複素数、 κ は減衰係数を表す)〕

- を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 κ による位相ずれ、膜界面での位相ず
25 れ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正することを特徴とする請求の範囲第11項に記載の表面に多層膜を有する粉体の製法。

図 1

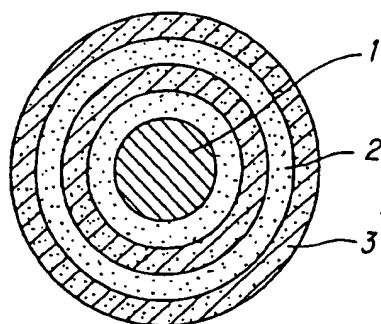


図2

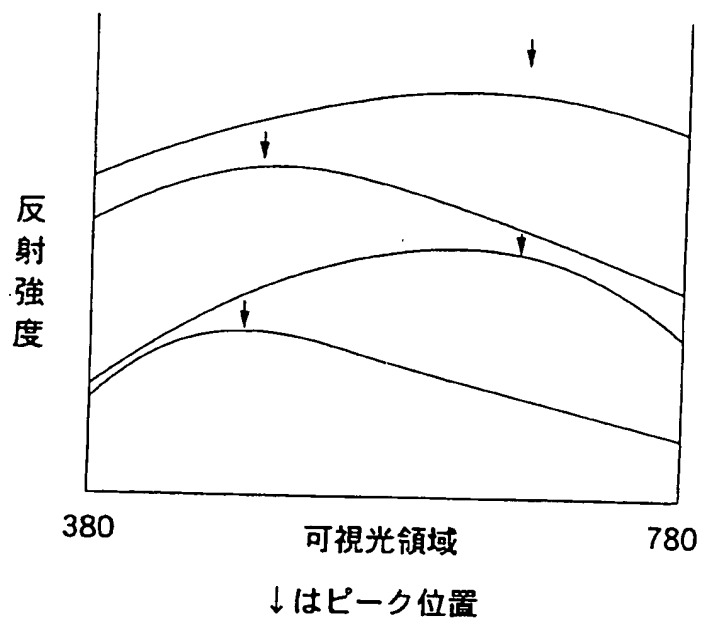
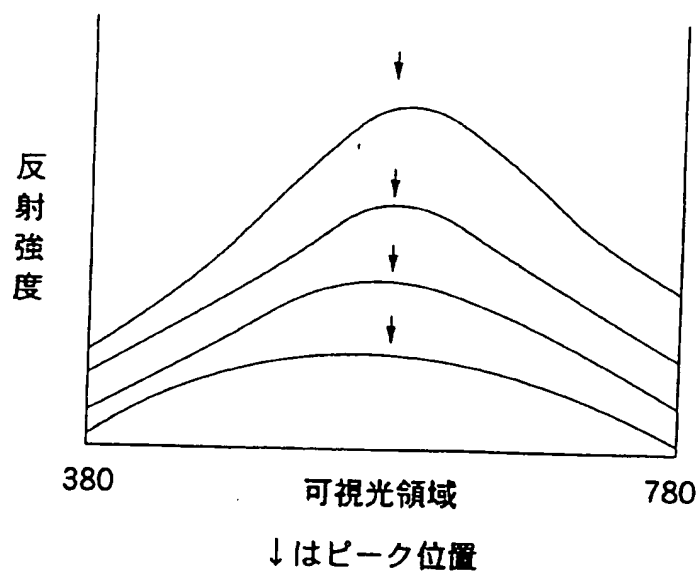


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B22F1/02, C03C17/34, C09D11/00, C23C18/00, 18/52,
G03G9/083, 9/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B22F1/00-1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-31003, A (Hitachi Maxell, Ltd.), February 18, 1984 (18. 02. 84) (Family: none)	1 - 11
A	JP, 4-269804, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), September 25, 1992 (25. 09. 92) (Family: none)	1 - 11
A	JP, 6-228604, A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), August 16, 1994 (16. 08. 94) & EP, 609897, A	1 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 7, 1996 (07. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

June 18, 1996 (18. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B22F 1/02, C03C17/34, C09D11/00,
C23C18/00, 18/52, G03G 9/083, 9/187

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B22F 1/00-1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 59-31003, A (日立マクセル株式会社), 18, 2月, 1984 (18, 02, 84) (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 4-269804, A (日鉄鉱業株式会社), 25, 9月, 1992 (25, 09, 92) (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 6-228604, A (日鉄鉱業株式会社), 16, 8月, 1994 (16, 08, 94) & EP, 609897, A	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.96

国際調査報告の発送日

18.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 萬里

印

4 K

7412

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)